

③ 日本国特許庁(JP)

④ 特許出願公開

⑤ 公開特許公報(A) 平3-223665

⑥ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑦ 公開 平成3年(1991)10月2日

G 01 N 27/42
27/28

3 0 1 Z
3 2 1 F

6923-2G
7235-2G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑧ 発明の名称 クーロメトリック電気化学検出器

⑨ 特 願 平2-19648

⑩ 出 願 平2(1990)1月29日

⑪ 発 明 者 倉 橋 辰 雄 京都府向日市寺戸町八反田7-7

⑫ 出 願 人 有限会社倉橋技研 京都府向日市寺戸町八反田7-7

⑬ 代 理 人 弁理士 新 実 健 郎 外1名

図1 断面図

検出器として計測回路に接続するようにしたこと
を特徴とする感測多チャンネル・フローセンサー型
クーロメトリック電気化学検出器。

1. 発明の名称

クーロメトリック電気化学検出器

2. 特許請求の範囲

平板状絶縁体の中心孔に多孔質電極材料を被覆し、前記絶縁体の両面にそれぞれ前記中心孔への入口及び出口を有してなる作用電極セルと、

前記作用電極セル入口及び出口に対応する端面開口を有する自身の中心部に沿った流通流路と、この流路に流通した参照電極支持孔とを形成し、少なくとも前記流通流路に接する部分が導電性材料からなり、この部分を対極として外部に接続するための端子取付孔を有してなる参照電極・対極セルを、それぞれ複数個備え、

前記作用電極セル及び参照電極・対極セルを、前記中心孔の入出口と前記流通流路の端面開口が流通するように交互に順層配置して1本の検出流路を構成し、上流側に設置する作用電極セルと、下流側に設置した参照電極・対極セルとを1組の

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、フロースルー型クーロメトリック電気化学検出器に関するものである。

従来の技術

電気化学検出器は高速液体クロマトグラフ(HPLC)やフローインジェクション分析(FIA)に適した検出器として広く利用されている。一般に、電気化学検出器は光学的もしくは物理的な検出器による検出器に比べて測定対象物質に選択性があり、それらの対象物質を比較的高感度で検出することができる。また、電極表面を化学修飾することにより測定対象物質に特異性をもたせること、検法が比較的簡単であること等の利点を有するものである。

一方、電気化学検出器は測定対象物質を電気化学的に酸化あるいは還元するため、分子構造を酸化させる検出器の検出器でもあることに留意すべきである。

発明が解決しようとする課題

からなり、この部分を対極として外部に接続するための端子取付孔を有してなる参照電極・対極セルを、それぞれ複数備え、

前記作用電極セル及び参照電極・対極セルを、前記中心孔の入出口と前記貫通流路の端面開口が連通するように交互に複数配置して1本の検出流路を構成し、上流側に位置する作用電極セルと、下流側に配置した参照電極・対極セルとを1組の検出器として対向回路に接続するようにしたことを特徴とする直列多チャンネル・フロースルー型クーロメトリック電気化学検出器を構成したものである。

作 用

電気化学検出器の一般的原理は、参照電極電位を基準として作用電極に所定の電圧を加え、この作用電極と対極(補助電極)との間で試料液の定電位電解を行い、これによって溶液中に含まれる電気化学的に活性物質の濃度を測定するいわゆる三極式定電位電解方式を適用するものである。

本発明は上記の構成において、各1組の作用電

従来の電気化学検出器の構造は、ほとんど参照セル型であって作用電極の端面面積が小さいため、電解効率の低いアンペロメトリック電気化学検出器しか構成できなかった。

本発明の目的は、電気化学検出器において作用電極の端面面積を大きくし、測定対象物質のほぼ全量を電解するクーロメトリック型とし、さらに、検出ユニットを複数直列に連続させたマルチチャンネル方式として対象物質の電解反応の可逆性及び非可逆性に応じた測定を行うことができる電気化学検出器を提供することである。

課題を解決するための手段

上記の目的を達するため、本発明は、平板状基材の中心孔に多孔質電極材料を装填し、前記基材の両面にそれぞれ前記中心孔への入口及び出口を有してなる作用電極セルと、

前記作用電極セル入口及び出口に対応する端面開口を有する自身の中心部に沿った貫通流路と、この流路に配置した参照電極支持孔とを形成し、少くとも前記貫通流路に接する部分が導電性材料

セルと、参照電極・対極セルとを互いに近接に配置して一つの測定チャンネルとしたものを複数直列に配置し、溶液はこれらのチャンネルを連続して流過するようになっている。そして、各チャンネルは各独立したポテンシ・スタビリティから任意に設定された印加電圧を加え、これらを流過する溶液中の酸化あるいは還元電流を検出し、測定するものである。したがって、チャンネル毎に印加電圧を異ならせることによる酸化又は還元成分の選択的な測定や、酸化及び還元反応に関する可逆成分と非可逆成分との識別等を効果的に行うことができる。

実施例

実施例における電気化学検出器の外觀を示す第1図において、(1)は液入口固定ブロック、(2)は最終チャンネルの対極本体を適用した液出口固定ブロック、(3)及び(4)は前記液入口固定ブロック(1)及び液出口固定ブロック(2)間に交互に配置された作用電極セル及び対極本体(参照電極・対極セル)を連続して指示するものである。

る。

第2図に最もよく示す通り、固定ブロック(1)及び(2)はそれぞれ外端面に開口した通液パイプ接続口(1a)及び(2a)を有し、各接続口は内端面に開口する小径の通液口(1b)及び(2b)を有する。作用電極(3a)~(3d)の各々には中心孔(5)を、対極本体セル(4a)~(4d)の各中心部には前記通液口(1b)、(2b)と同一口径のチャンネル孔(6)が形成され、これにより通液口(1b)、(2b)間において中心孔(5)及びチャンネル孔(6)の反復配列からなる通液路が形成される。通液口(1b)、(2b)及びチャンネル孔(6)の口径は、この場合0.5mmに設定される。なお、(21)及び(22)はそれぞれ入口側及び出口側の通液パイプである。次に、各部分の詳細について説明する。

液入口固定ブロック(1)は液出口固定ブロック(2)と共にすべてのセル及び対極本体を締め付けるための、一方のブロックとして機械的強度及び電気絶縁性の優れた樹脂材料、例えば三フッ化

塩化エチレン樹脂から形成された略正方形の横断面を有する直方体からなり、好ましくは四隅が円筒状に面取り加工されている。また、四隅に近接した位置には外端面より挿通されるボルトのための孔(7)が形成されている。

液出口固定ブロック(2)はこの場合最終段チャンネルの対極本体セル(4d)を兼ねており、導電性を有すると共に機械的強度及び腐食耐性の優れたステンレス鋼からなっている。このブロック(2)において、対極本体(4d)となる内側寄り部分の上側面からは参照電極を支持するための参照電極取付孔(8)が開口している。この開口(8)の底部は小孔により通液口(2b)と連通している。また、四隅の近傍には固定ブロック(1)のボルト孔(7)に対応するボルト孔(9)が設けられている。液出口固定ブロック(2)の外端面は第3図に示す通りである。

作用電極セル(3)は第4図及び第5図に示す通り、ブロック(1)及び(2)に対応する両端面をもちた厚さ約3.5mmの比較的扁平な、例えば四

フッ化エチレン樹脂製の板体からなり、その中心貫通孔に、前記中心孔(5)を形成する熱収縮性チューブ(10)を挿入した多孔質グラシーカーボン(11)を充填したものであり、このグラシーカーボン(11)が作用電極として用いられる。この場合、熱収縮性チューブ(10)は熱加工によりグラシーカーボン作用電極(11)の両端面から突出した両端部が、熱収縮した状態において、わずかに熱膨張した状態にあるセル(3)の貫通孔内に挿入され、セル(3)の冷却後の収縮により固定される。さらに、セル(3)の端面と嵌合させられたチューブ(10)の縁と、セル(3)の貫通孔との隙間には適当な接着剤が充填固定される。この接着剤の接着性を高めるため、好ましくはセル(3)の貫通孔を露出に前処理することができる。作用電極(11)にはセル(3)の上側部より突入した信号引出し線(12)の先端が当接している。このようなセル(3)の構成により電極(11)材料であるグラシーカーボンの円周端面が完全にシールされ、液漏れのない状態で表面積のさめめて大きい作用電極が提供される。

なお、信号引出し線(12)も電極(11)と同一材料、すなわちグラシーカーボンにより形成することが望ましい。このようにして形成された作用電極セルの両端面は、適当な柔軟性及び液密性を有する樹脂性パッキング(13)を介して各ブロック(1)、(2)又は対応する対極本体(4)の端面に隣接する。

対極本体(4)は第1図~第3図、並びに第6図に示す通り、上側部よりチャンネル孔(6)(固定ブロック(2)の蒙用部分においては通液口(2b)となる。)に連通した参照電極支持孔(8)を有し、これには参照電極(14)が挿入される。対極本体(4)は対極として作用するため、液出口固定ブロック(2)と同様な材料(ステンレス鋼)より形成され、下側部からは導電性を有するおじ材料からなる対極端子(15)を挿通するための端子孔(16)が穿設されている。参照電極(14)としては、この場合ノンリーク型の銀-塩化銀電極が用いられる。対極本体セル(4)においても作用電極セル(3)と同様、四隅の近傍にボルト挿通孔を有する

が、このセル(4)は導電性であるため、ポルトによって他のセル等と短絡しないようにするため、前記のポルト挿通孔の孔面には絶縁な絶縁被覆材料が被覆される。

以上の通りに構成された電気化学検出器の入口側を液体クロマトグラフに接続し、測定液に溶解させた物質を流してカテゴールアミンその他の生体試料を分析した結果は、次の通りである。なお、カラムにはODS5 μ m、 ϕ 4 \times 250mmを用い、各チャンネルの印加電圧をCH1:800mV、CH2:200mV、CH3:600mV、CH4:200mVとして測定した。第7図に示す通り、まず、CH1(入口側に最も近いセル(3a)及び(4a)により検出されるチャンネル、以下、この順序による。)において、電気化学活性物質は5種類とも検出される。次に、CH2ではこれらサンプルの還元電位となっているため、CH1では5番目に出ていた許容な電極反応を示すピーク(パネールマインドリットアシッド)が検出している。さらに、CH3では再度酸化電位

を加えるため、酸化電流が流れ、CH4では、さらに酸化電位を印加したため、還元電流が流れることを示している。

発明の効果

上記のことから明らかな通り、本発明の電気化学検出器によれば、電極効率の優れたクロマトリット測定が困難である。また、試料溶液の酸化又は還元電位による成分の識別、及び反応物質と非可逆物質の識別等種々の効果的な利用が可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は部品を一部分割して示す実施例の電気化学検出器の斜視図、

第2図はその裏面の斜視断面図、

第3図はその出口側断面図、

第4図は作用電極セルの断面図、

第5図はその作用電極セルの中心部拡大断面図、

第6図は対極本体の断面図、

第7図は第1～第4のチャンネルにおける測定結果を示すグラフである。

(8)…………ポルト孔

(10)…………熱収縮膜チューブ

(11)…………グラシーカーボン作用電極

(12)…………信号引出し線

(13)…………樹脂性パッキング

(14)…………参照電極

(15)…………対極棒子

特許出願人 有限会社 電機技研
代 理 人 新 興 産 業 (外1名)

(1)…………液入口固定ブロック

(2)…………液出口固定ブロック

(3)…………作用電極セル

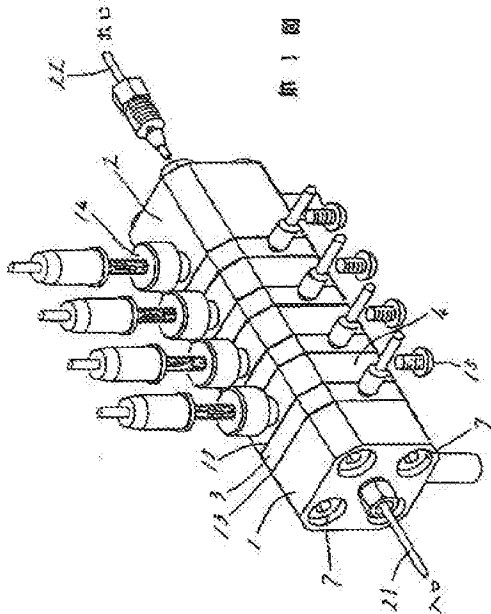
(4)…………対極本体

(5)…………中心孔

(6)…………チャンネル孔

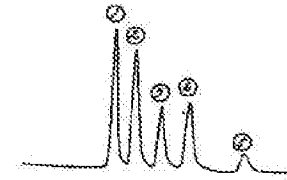
(7)…………ポルト孔

(8)…………開口

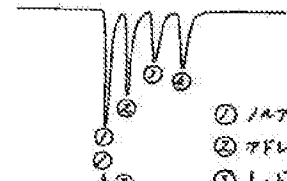


第7圖

(a) CH_1



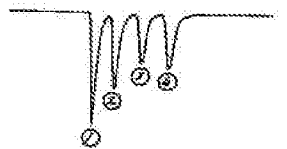
(b) CH_2



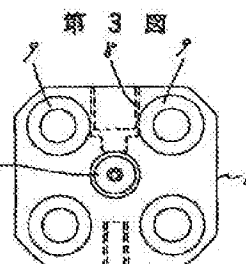
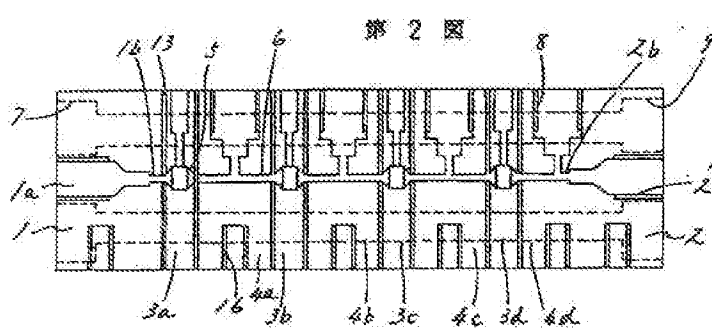
(c) CH_3



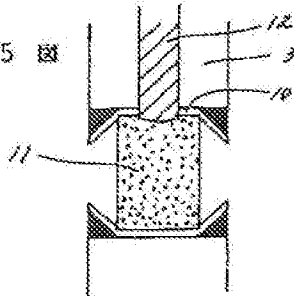
(d) CH_4



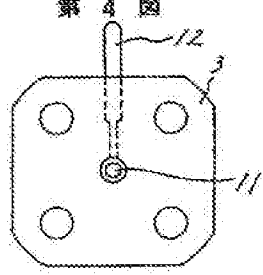
- ① 1,4-TEFLON
- ② TEFLON
- ③ L-FR
- ④ F-100
- ⑤ K-100



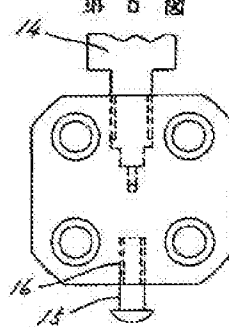
第5圖



第4圖



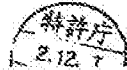
第5圖



特許庁長官 殿

平成2年12月5日

- 特許庁長官 殿
1. 事件の表示 平成2年特許第19646号
 2. 発明の名称 クーロメトリック電気化学検出器
 3. 修正をする者
本件との関係 特許出願人
名 称 有限会社 倉 橋 技 研
 4. 代 理 人
〒684
住所 京都市中京区錦帯町三條上る丸屋町330番地の1
氏名 (5862) 弁護士 新 実 録 郎
 5. 修正命令の日付 自発修正
 6. 修正により増加する請求項の数
 7. 修正の対 象 明細書、発明の詳細な説明の欄
 8. 修正の 内 容
(1) 明細書、第12頁第7行、「困難」とあるを、
「可能」と修正する。



Reference 4: (JP No. 03-223665)

As best shown in Fig. 2, fixed blocks (1) and (2) respectively include liquid flowing pipe connecting ports (1a) and (2a) open in the outer end faces thereof. Each connecting port (1a), (2a) includes a small liquid flowing ports (1b) and (2b) open on the inner side thereof. Each of working electrodes (3a)~(3d) includes a center hole (5) and the center shaft of each of counter main electrodes (4a) ~ (4d) defines a channel hole (6) of a same diameter as the liquid flowing ports (1b), (2b). With this, between the liquid flowing ports (1b), (2b), there is formed a liquid passage comprising repeated arrangements of the center holes (5) and the channel holes (6). The diameter of the liquid flowing portions (1b), (2b) and the channel hole (6) is set to 0.5 mm in this case. Incidentally, numerals (21) and (22) denote inlet and outlet flow pipes respectively.